

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-229475

(43)Date of publication of application : 12.09.1990

(51)Int.Cl.

H01L 33/00

H01S 3/18

(21)Application number : 01-049660

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP
<NTT>

(22)Date of filing : 01.03.1989

(72)Inventor : MATSUOKA TAKASHI
SASAKI TORU
KATSUI AKINORI

(54) SEMICONDUCTOR LIGHT-EMITTING ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain high quality crystals with minimum defects by epitaxially growing, on a substrate, crystals having lattice conformity with a substrate.

CONSTITUTION: A semiconductor light-emitting element consists of a 5 μ m thick N-type InGaN layer 7 grown on an MgO substrate 6 and having lattice conformity with the substrate, a 0.5 μ m thick light-emitting layer 8 of InGaN doped with Zn to increase a resistance and having lattice conformity with the substrate, an electrode 9 on the light-emitting layer and an ohmic electrode 10 on the N-type layer 7. When a positive voltage is applied to the electrode 9 and a negative voltage is applied to the electrode 10, the light-emitting layer 8 emits light at a wavelength of 570nm. An extremely high external quantum efficiency of 0.45% can be obtained. It can be considered that this is because when crystals having a lattice constant matched with that of the substrate are grown on the substrate those crystals have higher crystallinity. Further, if the InGaN layer used in the element of the present invention is doped with aluminum under condition such that it has lattice conformity with the substrate, the element is enabled to emit light up to a ultraviolet region of about 413nm.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

SPECIFICATION

1. Title of the Invention

LIGHT-EMITTING SEMICONDUCTOR DEVICE

2. What is claimed is:

A light-emitting semiconductor device comprising:
a single crystal substrate; and
a thin film grown on said single crystal substrate and having
a composition different from that of said single crystal
substrate,
wherein said single crystal substrate has a crystal structure
made of a solid solution of a plurality of elements, and said
thin film includes at least one layer of an $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ ($x + y + z = 1$ and $0 \leq x, y, z \leq 1$) thin film grown by being
lattice-matched onto said single crystal substrate.

3. Detailed Description of the Invention

[Field of the Invention]

The present invention relates to a compound light-emitting semiconductor device. More specifically, the present invention relates to a light-emitting semiconductor device emitting a light in the range of red color in a visible light region to ultraviolet light.

[Prior Art]

There is a prior art light-emitting semiconductor device

of a visible-light shortwave region using GaN. Fig. 12 shows its basic structure. The structure is of an MIS type. In the drawing, the numeral 1 denotes sapphire of a substrate. The light-emitting semiconductor device has thereon an epitaxial-grown n-type GaN layer 2 and a Zn-doped high-resistance GaN layer 3, and emits a light in the high resistance layer upon charge of a carrier from electrodes 4 and 5.

[Problems to be Solved by the Invention]

To enhance the light emission intensity in the device, the charged electric current must be increased without producing heat. For this reason, the device resistance between the electrodes 4 and 5 must be lowered and the high resistance layer must be thinned. However, the high resistance layer is thinned, the volume of the light emission layer is reduced, and this cause the electric current to leak without contributing to light emission. As a result, the reactive current is increased to reduce the light emission efficiency. As stated by Ohki et al. in GaAs and Related Compounds International Conference in 1981, the device of this structure can only obtain an external quantum efficiency up to 0.12% and the light emission intensity cannot be increased sufficiently.

All light-emitting devices using GaN which have been manufactured so far are of an MIS type which principally has a low light emission efficiency. The ratio of a difference in crystal lattice constant between sapphire and GaN and the GaN

lattice constant is large which is about 14%. Instead of this fact, GaN is always grown on sapphire only because sapphire and GaN have a similar crystal structure. As a result, only high-resistance GaN in which Zn is added to the p-type or n-type layer can be obtained.

The largest reason is considered to be due to the above-mentioned large lattice misfit. When there is lattice misfit, unsaturated bond is inevitably caused. The unsaturated bond itself forms a donor level or attracts the donor impurity. Consequently, GaN is thought to be of an n-type. The nitrogen vapor pressure of GaN is much higher than the Group V vapor pressure of Group III - V of GaAs and InP supplied for commercial use. In the lattice misfit state, it is thought that a nitrogen vacancy is easily caused. The nitrogen vacancy is assumed to form the donor level. Although this point has not been proved scientifically yet, the possibility is generally thought to be very high. From the above description, light-emitting devices made of an epitaxial growth film of GaN or a compound crystal of GaN and other elements, which have been manufactured so far, have large lattice misfit of the substrate and the epitaxial film. The conductivity cannot be controlled and a light-emitting device having a high light emission efficiency cannot be formed.

(1) Y. Ohki, Y. Toyoda, H. Kobayashi and I. Akasaki;
Int.Stmp. GaAs and Related Compounds Japan (1981) pp. 479.

The present invention has been proposed for improving the above-mentioned drawbacks and an object of the present invention is to provide a light-emitting device in which a large electric current can be charged, and a material composition of a light emission layer having a high light emission efficiency is selected to emit a light in a wide wavelength region in the range of a visible region to an ultraviolet region.

[Means for Solving the Problems]

To achieve the above-mentioned object, according to the present invention, a light-emitting semiconductor device has: a single crystal substrate; and a thin film grown on the single crystal substrate and having a composition different from that of the single crystal substrate, wherein the single crystal substrate has a crystal structure made of a solid solution of a plurality of elements, and the thin film includes at least one layer of an $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ ($x + y + z = 1$ and $0 \leq x, y, z \leq 1$) thin film grown by being lattice-matched onto the single crystal substrate.

The crystal structures of Group III element (Ga, Al, In) nitrides are all of a wurtzite type. Its band structure is of a direct transition type. Fig. 13 shows the relation between the lattice constant and the bandgap energy on (001) face. The bowing parameters between InN - GaN and InN - AlN are based on references (2) and (3). As apparent from the drawing, a binary, ternary or quaternary compound crystal made of InN, GaN and

AlN is used so as to form a multi-layer structure of a material having a different bandgap energy lattice-matched onto the substrate.

Two different points between the present invention and the prior art are as follows.

First, while the lattice constants of the substrate and the crystal grown on the substrate are matched in the present invention, the prior art exhibits lattice misfit. Due to the lattice misfit, in the prior art crystal, many defects such as dislocation are caused therein so that conduction type control cannot be made or the life of the charged carrier is shorter than the time for the light emission recombination. Only light-emitting devices of an MIS type having a very low light emission efficiency have been produced. The substrate satisfying the lattice matching conditions of the present invention is selected to grow a crystal not including crystal defects present in the prior art crystal. The conduction control can be made and the life of the charged carrier is long. The lattice matching is an essential condition to obtain a good-quality crystal for epitaxial growth.

Second, while a hetero junction can be formed in the present invention, it cannot be formed in the prior art. Using the hetero junction, the light emission efficiency of the device light-emitted by electric current charge can be increased dramatically. The hetero junction is essential to enhance the

light emission efficiency of the light-emitting device.

(2) K. Osamura et al.; J. Appl. Phys., 46 (1975) 3432.

(3) Y. Koide et al.; J. Appl. Phys., 61 (1987) 4540.

There will be described below cases of the atom correspondence of a single crystal substrate having a crystal structure made of a solid solution of a plurality of elements with a thin film grown by being lattice-matched onto the substrate according to the present invention.

Case (I)

(a) A light-emitting semiconductor device having a single crystal substrate having a hexagonal close-packed structure made of a single element of Lu, Li, Mg, Sc, Tl and Tm and a solid solution thereof, or a solid solution of other elements such as Zr and Hf; one $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ layer ($x + y + z = 1$ and $0 \leq x, y, z \leq 1$) (hereinafter, referred to as InGaAlN) having a p-type or an n-type conduction type grown by being lattice-matched onto the substrate and being of electrically semi-insulation, or a plurality of layers in which a composition of x, y and z is the same or different; a passivation film or other insulator layers; and electrode layers.

(b) A light-emitting semiconductor device having a single crystal substrate having a wurtzite structure made of a binary compound crystal of Al_2Co , AlN, GaN and InN and a solid solution thereof, or a solid solution of a single element and other compound crystals such as ZnO; and an InGaAlN layer

lattice-matched onto the substrate.

(c) A light-emitting semiconductor device having a single crystal substrate having an NiAs structure made of a binary compound crystal of CoS, CrS, FeS, FeS_x , FeSe_x , NbS, NiS, PtB, $\text{RhB}_{1.1}$, TiS^a , VP and VS and a solid solution thereof, or a solid solution of a single element and other compound crystals; and an InGaAlN layer lattice-matched onto the substrate.

(d) A light-emitting semiconductor device having a single crystal substrate having a hexagonal $\text{Cd}(\text{OH})_2$ structure made of a binary compound crystal of PtS_2 , $\alpha\text{-TaS}_2$, $\gamma\text{-TaS}_2$ and TiS_2 and a solid solution thereof and a solid solution of a single element and other compound crystals; and an InGaAlN layer lattice-matched onto the substrate.

(e) A light-emitting semiconductor device having a single crystal substrate having a hexagonal system Perovskite structure made of BaTiS_2 and SrTiS_2 and a solid solution thereof, or a solid solution of a single element and other compound crystals; and an InGaAlN layer lattice-matched onto the substrate.

Fig. 1 shows the arrangement of the atoms of the substrate and the InGaAlN grown on the substrate viewed from (001) face in Case (I). In the drawing, \bullet indicates the atom of the substrate and \circ indicates the atom of the InGaAlN. The lattice constants in a axis direction of the substrate and InGaAlN are a , a_0 and those in c axis direction are c , c_0 . The signs of the

atoms and the signs of the lattice constants are the same in the description below. As shown in the drawing, in the case of a combination of the substrate and InGaAlN for (a) to (e) of Case (I), the atoms correspond with each other in a one-to-one relationship. The relation between the lattice constants is $a = a_0$

Case (II)

(a) A light-emitting semiconductor device having a single crystal substrate having a face-centered cubic structure made of a single element of Am, Li, Pb, Pu and Se and a solid solution thereof, or a solid solution of other elements; and an InGaAlN layer lattice-matched onto the substrate.

(b) A light-emitting semiconductor device having a single crystal substrate having a cubic fluorite structure made of a binary or ternary compound crystal of Be_2B , LiMgN , LiZnN , Li_2O , NbH_2 and ScH_2 and a solid solution thereof, or a solid solution of a single element and other compound crystals; and an InGaAlN layer lattice-matched onto the substrate.

(c) A light-emitting semiconductor device having a single crystal substrate having a Perovskite structure made of BaThO_3 , BaUO_3 , CsCaF_2 , CsIO_3 , CsPbF_3 , RbCaO_3 , and RbIO_2 and a solid solution thereof, or a solid solution of a single element and other compound crystals; and an InGaAlN layer lattice-matched onto the substrate.

Fig. 2 shows the arrangement of the atoms of the substrate

and the InGaAlN grown on the substrate viewed from (001) face in Case (II). The relation between the lattice constants is $a = a^{1/2}a_0$

Case (III)

(a) A light-emitting semiconductor device having a single crystal substrate having a face-centered cubic structure made of a single element of Ag, Al, Au, Mo, Pd and Pt and an alloy thereof, or an alloy of other elements; and an InGaAlN layer lattice-matched onto the substrate.

(b) A light-emitting semiconductor device having a single crystal substrate having a Perovskite structure made of AgZnF₃, BaFeO₃, BaMnO₃, BaPbO₃, BaSnO₃, BaTiO₃, BaZrO₃, CaSnO₃, CaTiO₃, CaZrO₃, CeCrO₃, CeFeO₃, CaGaO₃, CeVO₃, EuFeO₃, EuTiO₃, FeBiO₃, GdFeO₃, GdMnO₃, KCdF₃, KCoF₃, KFeF₃, KMgF₃, KMnF₃, KNbO₃, KNiF₃, KTaO₃, KZnF₃, LaCoO₃, LaCrO₃, LaFeO₃, LaGaO₃, LaRhO₃, LaTiO₃, LaVO₃, LiBaF₃, NdCrO₃, NdFeO₃, NdGaO₃, NdVO₃, α -PbTiO₃, PrCrO₃, PrFeO₃, PrGaO₃, PrMnO₃, PrVO₃, PuMnO₃, RbCoF₃, PbMnF₃, SmCrO₃, SmFeO₃, SmVO₃, SrFeO₃, SrHfO₃, SrMoO₃, SrSnO₃, SrTiO₃, SrZrO₃, TaSnO₃, TlCoF₃ and a solid solution thereof, or a solid solution of a single element and other compound crystals; and an InGaAlN layer lattice-matched onto the substrate.

Fig. 3 shows the arrangement of the atoms of the substrate and the InGaAlN grown on the substrate viewed from (001) face in Case (III). The relation between the lattice constants is $a = (3/2)^{1/2}a_0$

Case (IV)

(a) A light-emitting semiconductor device having a single crystal substrate having a body-centered cubic structure made of a single element of Th and Tl and a solid solution thereof, or a solid solution of other elements; and an InGaAlN layer lattice-matched onto the substrate.

(b) A light-emitting semiconductor device having a single crystal substrate having an NaCl type structure made of a binary compound crystal of CoO, CrN, FeO, LiO, LiF, Li⁶F, Li⁷F, LiH, MgO, NbO, PdH^b, TiC, TiN, TiO^c, VC, VC_{0.75}, VN and VO^c and a solid solution thereof, or a solid solution of a single element and other compound crystals; and an InGaAlN layer lattice-matched onto the substrate.

(c) A light-emitting semiconductor device having a single crystal substrate having an CsCl type structure made of a binary compound crystal of CsBr, CsCN, CsNH₃, CsSH, ThTe, TlBr, TiCl, TiCN, TiN, CaTl, CdCe, CdLa, CdPr, MgCe, MgLa, MgPr, MgSr, SrTl, TlBi, TlSb and a solid solution thereof, or a solid solution of a single element and other compound crystals; and an InGaAlN layer lattice-matched onto the substrate.

Fig. 4 shows the arrangement of the atoms of the substrate and the InGaAlN grown on the substrate viewed from (001) face in Case (IV). The relation between the lattice constants is $a = (3/2)^{1/2}a_0$

Case (V)

(a) A light-emitting semiconductor device having a single crystal substrate having a body-centered cubic structure made of a single element of Eu and Sr and an alloy thereof, or a solid solution of other elements; and an InGaAlN layer lattice-matched onto the substrate.

(b) A light-emitting semiconductor device having a single crystal substrate having an NaCl type structure made of a binary compound crystal of AgF, CaNH, CeN, DyN, ErN, HoN, LuN, NaF, NaH, NbC, NbC_{0.7}, NbN_{0.92}, NpN, NpO, PaO, PuB, PuC, PuN, PuO, ScN, SmO, TaC, TaO, TbN, TmN, UC, UN, UO, YN, YbN, YbO, ZrB, ZrC, ZrN and ZrO and a solid solution thereof, or a solid solution of a single element and other compound crystals such as CaO, CdO and MnO; and an InGaAlN layer lattice-matched onto the substrate.

(c) A light-emitting semiconductor device having a single crystal substrate having an CsCl type structure made of a binary compound crystal of CsI and CsSeH and a solid solution thereof, or a solid solution of a single element and other compound crystals; and an InGaAlN layer lattice-matched onto the substrate.

(d) A light-emitting semiconductor device having a single crystal substrate having a zinc blende structure made of a binary compound crystal of BAs, Bp and Bes and a solid solution thereof, or a solid solution of a single element and other compound crystals; and an InGaAlN layer lattice-matched onto

the substrate.

Fig. 5 shows the arrangement of the atoms of the substrate and the InGaAlN grown on the substrate viewed from (001) face in Case (V). The relation between the lattice constants is $a = 2^{1/2}a_0$

Case (VI)

A light-emitting semiconductor device having a single crystal substrate having a cubic spinel structure made of Al_2CdO_4 , Al_2CoO_4 , Al_2CuO_4 , AlFeNiO_4 , Al_2FeO_4 , Al_2MgO_4 , Al_2MnO_4 , Al_2NiO_4 , Al_2SnO_4 , Al_2ZnO_4 , Co_2CuO_4 , Co_2GeO_4 , Co_2MgO_4 , $\text{Co}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, Co_2SnO_4 , Co_2TiO_4 , Co_2ZnO_4 , Co_2O_4 , $(\text{Co}, \text{Ni})_2\text{O}_4$, Cr_2CdO_4 , Cr_2FeO_4 , $\text{Cr}_2(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O}_4$, Cr_2MnO_4 , Cr_2NiO_4 , Cr_2ZnO_4 , FeCrMnO_4 , $\text{FeMn}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})\text{O}_4$, Fe_2CoO_4 , Fe_2CuO_4 , Fe_2GeO_4 , Fe_2MgO_4 , Fe_2MgO_4 , $\text{Fe}_2(\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe})\text{O}_4$, Fe_2MnO_4 , Fe_2MoO_4 , Fe_2NiO_4 , Fe_2TiO_4 , Fe_2ZnO_4 , Fe_2O_4^a , Ga_2CdO_4 , Ga_2CoO_4 , Ga_2CuO_4 , Ga_2MgO_4 , Ga_2NiO_4 , Ga_2ZnO_4 , In_2MgO_4 , LiAlTiO_4 , LiCoSbO_4 , LiCoVO_4 , LiCrGeO_4 , LiCrMnO_4 , LiCrTiO_4 , LiFeTiO_4 , LiGaTiO_4 , LiGeRhO_4 , LiMnTiO_4 , LiNiVO_4 , Li_2NiF_4 , LiRhMnO_4 , LiTiRhO_4 , LiVTiO_4 , LiZnSbO_4 , Mg_2GeO_4 , Mg_2SnO_4 , Mg_2TiO_4 , Mg_2VO_4 , Mn_2CuO_4 , Mn_2LiO_4 , Mn_2NiO_4 , Mn_2TiO_4 , Ni_2GeO_4 , Ni_2SiO_4 , Rh_2CoO_4 , Rh_2CuO_4 , Rh_2MgO_4 , Rh_2MnO_4 , Rh_2ZnO_4 , Ti_2MgO_4 , Ti_2MnO_4 , V_2FeO_4 , V_2LiO_4 , V_2MgO_4 , V_2MnO_4 , V_2ZnO_4 , $\text{ZnMn}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_4$, $\text{Zn}_2\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, Zn_2TiO_4 , LiAl_2O_3 , CuFe_2O_4 and LiGa_5O_8 and a solid solution thereof, or a solid solution of a single element and other compound crystals; and an InGaAlN layer lattice-matched onto the substrate.

Fig. 6 shows the arrangement of the atoms of the substrate

and the InGaAlN grown on the substrate viewed from (001) face in Case (VI). The relation between the lattice constants is $a = 6^{1/2}a_0$

There will be described embodiments of a light-emitting semiconductor device having a thin film grown lattice-matched onto a single crystal substrate having a crystal structure made of a solid solution of a plurality of elements. The embodiments are one way of indicating examples. Needless to say, various modifications or improvements can be made in a scope without deviating from the spirit of the present invention.

[Embodiment 1]

Fig. 7 is a diagram of assistance in explaining a first embodiment of the present invention and shows the cross-section of a light-emitting device. The light-emitting device has an n-type InGaN layer 7 lattice-matched onto a substrate having a film thickness of $5\mu\text{m}$ grown on an MgO substrate 6, an InGaN light emission layer 8 lattice-matched onto a Zn-doped high-resistance substrate having a film thickness of $0.5\mu\text{m}$, an electrode 9 of the light emission layer, and an ohmic electrode 10 of the n-type layer 7. When a positive voltage is applied to the electrode 9 and a negative voltage is applied to the electrode 10, the light emission layer 8 emits a light at a wavelength of 570 nm. Its external quantum efficiency is 0.45% which is much higher than that of the device shown in Fig. 12. The light emission efficiency is high in this manner,

because it is thought that the crystallinity of the grown crystal is enhanced by the matching of the lattice constants of the substrate and the crystal grown thereon. When aluminum is added to the InGa_N layer used in the device provided that it is lattice-matched onto the substrate, the device can emit a light to the ultraviolet region of about 413nm.

[Embodiment 2]

Fig. 8 is a diagram of assistance in explaining a second embodiment of the present invention and shows the cross-section of a light-emitting diode. The basic structure of the device is of a double hetero structure and has an Al₂MgO₄ substrate 11, an Sn-doped n-type InGaAlN clad layer 12 having a film thickness of 5 μ m, a undoped InGa_N active layer 13 having a film thickness of 0.5 μ m, a Zn-doped p-type InGaAlN clad layer 14 having a film thickness of 2 μ m, an ohmic electrode 15 of the n-type clad layer, and an ohmic electrode 16 of the p-type clad layer 14.

All the InGa_N and InGaAlN layers shown here are semiconductor crystal layers epitaxial-grown by being lattice-matched onto the substrate. The composition of the InGaAlN clad layer is selected from Fig. 13 so that the bandgap energy difference between the clad layer and the active layer is 0.3 eV. Negative and positive voltages are applied to the electrodes 15 and 16 respectively, to charge electrons and holes to the light emission layer from the electrodes 15 and 16. As

a result, blue light emission at a wavelength of 450 nm can be observed. The maximum light output is 13 mW and the external differential light emission efficiency is 3%.

[Embodiment 3]

Fig. 9 is a diagram of assistance in explaining a third embodiment of the present invention and shows the cross-section of a device. The device is laser. Its basic structure is a buried laser having a double hetero structure and has an Al_2MgO_4 substrate 17, an Sn-doped n-type InGaAlN clad layer 18 having a film thickness of $5\mu\text{m}$, an undoped InGaN active layer 19 having a film thickness of $0.1\mu\text{m}$, a Zn-doped p-type InGaAlN clad layer 20 having a film thickness of $2\mu\text{m}$, a Zn-doped p-type InGaAlN buried layer 21, an Sn-doped n-type InGaAlN buried layer 22, an ohmic electrode 23 of the p-type clad layer, and an ohmic electrode 24 of the n-type clad layer.

All the InGaN and InGaAlN layers shown here are semiconductor crystal layers epitaxial-grown by being lattice-matched onto the substrate. The composition of the InGaAlN clad layer is selected from Fig. 13 so that the bandgap energy difference between the clad layer, the buried layer and the active layer is 0.3 eV. The resonant wavelength is $300\mu\text{m}$ and the active layer width is $0.8\mu\text{m}$. To increase the COD (Catastrophic Optical Damage) level which is generally a problem in the short wavelength oscillation device, the electrode 23 is formed in the inner side at a distance of 10

μm from both end surfaces. To make the heat conductivity good, the substrate is thinned to be $60\mu\text{m}$ and is then mounted on a diamond heat sink. Positive and negative voltages are applied to the electrodes 23 and 24, respectively. As in the buried laser typically using an InP or GaAs system, a reverse bias is applied to the pn junction of the buried layers 21 and 22. An electric current is not flowed to the buried layers, but only to the active layer. Since the active layer has a refractive index higher than that of the buried layers and the clad layer, a light produced in the active layer is confined in the active layer. The electric current can be narrowed to the active layer and the light can be confined in the active layer. As a result, operation having a high external differential quantum efficiency is possible with a low threshold electric current.

The CW characteristic at room temperature is shown. Fig. 10 shows the relation between a light output and a charged electric current in which the horizontal axis indicates the charged electric current and the vertical axis indicates the light output. Fig. 11 shows an oscillation spectrum in which the horizontal axis indicates a wavelength and the vertical wavelength indicates an intensity in a given unit. The oscillation threshold charged electric current is 48 mA, the oscillation wavelength is 452 nm, and the external differential quantum efficiency per end surface is 27%. In addition, the maximum light output per end surface is 13 mW and the horizontal

mode is single.

Here, InGaAlN is selected as the active layer. When InGaAlN of a composition lattice-matched onto the substrate is selected, a laser of an oscillation wavelength different from that of InGaN as the active layer can be manufactured in the same manner. To reduce the ohmic resistance of the p-type electrode, a p-type layer of an InGaAlN layer having a narrow bandgap which is of low resistance easily may be inserted as a cap layer between the p-type clad layer and the electrode.

In addition to the device structure described above, needless to say, the basic principle of the present invention so that the lattice constants of the substrate and the crystal grown thereon are matched with each other in the case of other device structure, is very effective.

[Effect of the Invention]

As described above, according to the present invention, the crystal lattice-matched onto the substrate is epitaxial-grown on the substrate to obtain a good-quality crystal with very few defects. As a result, the conduction type control is possible and light emission by electric current charge is permitted, as shown in Embodiments 2 and 3. Generally, it is said that light emission by electric current charge is extraordinarily stronger than that by an MIS type structure. In the embodiments of the present invention, light emission much stronger than the prior art MIS type device can be obtained.

The visual sensitivity is low in the visible shortwave region such as blue light emission. When the device of the wavelength region is used for a display unit, a laser having a light emission intensity higher than that of a light-emitting diode is desirable. According to the present invention, as shown in the embodiments, a laser can be also produced.

4. Brief Description of the Drawings

Figs. 1 to 6 shows on (001) face the atom correspondence of a substrate and binary, ternary and quaternary compound crystal of Group III element (Al, Ga, In) nitrides grown thereon according to the present invention;

Figs. 7 and 8 show an outline of the structures of Embodiments 1 and 2 of the present invention;

Fig. 9 shows an outline of the cross-sectional structure vertical in a laser resonator direction in Embodiment 3 of the present invention;

Fig. 10 shows the relation between the light output and the charged electric current from the single side at the room temperature CW operation in Embodiment 3 of the present invention;

Fig. 11 shows an oscillation spectrum at the room temperature CW operation in Embodiment 3 of the present invention;

Fig. 12 shows an outline of the structure of a prior art

light-emitting device; and

Fig. 13 shows the relation between the lattice constant and the bandgap energy on (001) face of a Group III element (Al, Ga, In) nitride.

- 1 Sapphire substrate
- 2 n-type GaN layer
- 3 Zn-doped high-resistance GaN layer
- 4, 5 Gold electrode
- 6 MgO substrate
- 7 n-type InGaIn layer
- 8 Zn-doped high-resistance InGaIn light emission layer
- 9 n-type ohmic electrode
- 10 Gold electrode
- 11 Al_2MgO_4 substrate
- 12 Sn-doped InGaAlN clad layer
- 13 Undoped InGaIn light emission layer
- 14 Zn-doped InGaAlN clad layer
- 15 p-type ohmic electrode
- 16 n-type ohmic electrode
- 17 Al_2MgO_4 substrate
- 18 Sn-doped InGaAlN clad layer
- 19 Undoped InGaIn light emission layer
- 20 Zn-doped InGaAlN clad layer
- 21 Zn-doped InGaAlN clad layer
- 22 Sn-doped InGaAlN clad layer

23 p-type ohmic electrode

24 n-type ohmic electrode

Fig. 1

○ InGaAlN ATOM

• SUBSTRATE ATOM

Fig. 7

6 MgO SUBSTRATE

7 n-TYPE InGaN LAYER

8 Zn-DOPED HIGH-RESISTANCE InGaN LIGHT EMISSION LAYER

9 ELECTRODE

10 ELECTRODE

Fig. 8

11 Al_2MgO_4 SUBSTRATE

12 Sn-DOPED InGaAlN CLAD LAYER

13 UNDOPED InGa LIGHT EMISSION LAYER

14 Zn-DOPED InGaAlN CLAD LAYER

15 ELECTRODE

16 ELECTRODE

Fig. 9

17 Al_2MgO_4 SUBSTRATE

18 Sn-DOPED InGaAlN CLAD LAYER

19 UNDOPED InGaN LIGHT EMISSION LAYER

20, 21 Zn-DOPED InGaAlN CLAD LAYER

22 Sn-DOPED InGaAlN CLAD LAYER

23, 24 ELECTRODE

Fig. 10

LIGHT OUTPUT (mW)

CHARGED ELECTRIC CURRENT (mA)

Fig. 11

INTENSITY (IN GIVEN UNIT)

WAVELENGTH (nm)

Fig. 13

LATTICE CONSTANT

BANDGAP ENERGY (eV)

P.473

(1) The scope of claims is corrected as described in a separate sheet.

(2) "To achieve the above-mentioned object, ..." on the last line in Page 4 to the 9th line in Page 5 of the specification is corrected as follows:

"To achieve the above-mentioned object, according to the present invention, a light-emitting semiconductor device has: a single crystal substrate; and a thin film grown on the single crystal substrate and having a composition different from that of the single crystal substrate, wherein the single crystal substrate has a crystal structure made of a single element or a solid solution of a plurality of elements, and the thin film includes at least one layer of an $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ ($x + y + z = 1$ and $0 \leq x, y, z \leq 1$) thin film grown by being lattice-matched onto the single crystal substrate."

(3) The term "a binary compound crystal" on the 3rd line in Page 8 thereof is corrected to "a compound crystal".

(4) The term "Pu and Se" on the 19th line in Page 9 thereof is corrected to "Pu and Sc".

(5) The term "a binary compound crystal" on the 5th line in Page 14 thereof is corrected to "a compound crystal".

(6) The term "Catastoraphic" on the 9th line in Page 19 thereof is corrected to "Catastrophic".

(7) The term "heet sink" on the 12th and 13th lines in

Page 19 thereof is corrected to "heat sink".

What is claimed is:

A light-emitting semiconductor device comprising:
a single crystal substrate; and
a thin film grown on said single crystal substrate and having
a composition different from that of said single crystal
substrate,
wherein said single crystal substrate has a crystal structure
made of a single element or a solid solution of a plurality of
elements, and said thin film includes at least one layer of an
 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ ($x + y + z = 1$ and $0 \leq x, y, z \leq 1$) thin film grown
by being lattice-matched onto said single crystal substrate.

⑫ Int. Cl.³H 01 L 33/00
H 01 S 3/18

識別記号

A

庁内整理番号

7733-5F
7377-5F

⑬ 公開 平成2年(1990)9月12日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 半導体発光素子

⑮ 特 願 平1-49660

⑯ 出 願 平1(1989)3月1日

⑰ 発 明 者 松 岡 隆 志 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内
⑰ 発 明 者 佐 々 木 徹 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内
⑰ 発 明 者 勝 井 明 憲 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内
⑱ 出 願 人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号
⑲ 代 理 人 弁理士 高山 敏夫 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

半導体発光素子

2. 特許請求の範囲

単結晶基板と、前記単結晶基板上に成長し、かつ前記単結晶基板と異なる組成からなる薄膜とを備える半導体発光素子において、前記単結晶基板は複数の元素の固溶体からなる結晶構造を有し、また前記薄膜は前記単結晶基板上に格子整合して成長した $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ ($x+y+z=1$ 、かつ、 $0 \leq x, y, z \leq 1$) 薄膜の少なくとも一層が含まれてなることを特徴とする半導体発光素子。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、化合物半導体発光素子に関するものであり、さらに詳細に説明するならば可視光領域の赤色から紫外で発光する半導体発光素子に関するものである。

(従来の技術)

従来の可視光短波長領域の半導体発光素子とし

ては、GaNを用いたものがある。第12図にその基本構造を示す。この構造はMIS型である。図において1は基板のサファイアを示す。その上にエピタキシャル成長したn形GaN層2と、Znドープ高抵抗GaN層3を有し、電極4、5からキャリアを注入して、高抵抗層内で発光させている。

(発明が解決しようとする課題)

この素子で発光強度を上げるためには、熱を発生させることなく、注入電流を増加させる必要がある。そのためには、電極4と5の間の素子抵抗を下げなければならない。そのためには、高抵抗層を薄くする必要がある。しかしながら、高抵抗層を薄くすると、発光層の体積が減ることになり、そのため、発光に寄与することなく電流が流れてしまう。その結果として、駆動電流が増加し、発光効率が減少する。このため、大木らが1981年のGaN及び関連化合物についての国際会議(GaN and Related Compounds 国際会議)で述べているように、この構造の素子では、外部量子効率が0.12%までのものしか得られておらず、発光強度

を十分に上げることができないという欠点を有している。

今までに製作されている GaN を用いた発光素子の全てが、原理的に低発光効率である MIS 型である。そして、サファイアと GaN との間の結晶の格子定数の差と、GaN の格子定数との比が約 14% と大きいにもかかわらず、サファイアと GaN は結晶構造が似ているという理由のみで、常にサファイア上に GaN が成長されている。その結果として、p 形或いは n 形層に Zn を添加した高抵抗の GaN しか得られていない。その最も大きな理由は、前述した大きな格子不整合によると考えられる。すなわち、格子不整合があれば、必ず不飽和結合を生ずる。その不飽和結合自体がドナ・レベルを形成したり、また、ドナとなる不純物を吸引したりする。その結果、GaN は n 形となると考えられる。また GaN の空素蒸気圧は、一般に実用に供されている GaAs や InP 等の III-V 族の V 族蒸気圧に比べて遥かに高い。従って、格子不整合状態では、空素空孔が生じ易いことも考えられる。この空素空

孔がドナ・レベルを形成しているものと推定される。この辺りのことは現在、所科学的に証明されていないが、一般に可能性は極めて高いと考えられている。以上のことから今までに製作されている GaN、あるいは GaN とその他の元素との混晶のエピタキシャル成長膜からなる発光素子は、基板とエピタキシャル膜との格子不整合が大きいため、伝導性を制御できず、発光効率の高い発光素子を形成できないという欠点を有していた。

- (1) Y. Ohki, Y. Toyoda, H. Kobayashi and I. Akasaki: Int. Symp. GaAs and Related Compounds Japan (1981) pp.479.

本発明は上記の欠点を改善するために提案されたもので、その目的は、大電流の注入が可能であり、発光効率の高い、発光層の材料組成を選択することにより可視域から紫外域までに渡る広い波長領域の光を発する半導体発光素子を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

上記の目的を達成するため、本発明は単結晶基

板と、前記単結晶基板上に成長し、かつ前記単結晶基板と異なる組成からなる薄膜とを備える半導体発光素子において、前記単結晶基板は複数の元素の固溶体からなる結晶構造を有し、また前記薄膜は前記単結晶基板上に格子整合して成長した $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ ($x+y+z=1$ 、かつ、 $0 \leq x, y, z \leq 1$) 薄膜の少なくとも一層が含まれてなることを特徴とする半導体発光素子が発明の特徴とするものである。

III 族元素 (Ga, Al, In) 窒化物の結晶構造は、全てウルツ鉱型である。また、そのバンド構造は直接遷移型である。第 13 図に (001) 面上の格子定数とバンドギャップエネルギーとの関係を示す。InN-GaN 間及び InN-AlN 間のボーイングパラメータは、それぞれ文献 (2) 及び (3) による。この図から判るように、InN, GaN 及び AlN から成る二元、三元、或いは四元混晶等を用いることにより、基板に格子整合してバンドギャップエネルギーの異なる材料の多層構造を形成することができる。

従って、本発明と従来技術との差異は、次の二

点である。

第一の差異は、本発明では基板と基板上に成長した結晶の格子定数が整合しているのに対して、従来のものは格子不整合であったことである。この格子不整合のため、従来の結晶では、結晶中に転位等の多くの欠陥が生じ、伝導型制御ができなかったり、あるいは注入したキャリアの寿命が発光再結合にかかる時間より短かったりした。そのため、従来は発光効率の極めて低い MIS 型の発光素子しか作れなかった。ところが本発明の格子整合条件を満たす基板を選択することにより、従来の結晶にあった結晶欠陥を含まない結晶を成長できる。そのため、伝導型制御ができ、注入したキャリアの寿命も長い。この格子整合というのは、エピタキシャル成長をする場合、良質の結晶を得るためには必須の条件である。

第二に、本発明ではヘテロ接合が形成できるのに対して、従来は形成できなかった。一般にこのヘテロ接合を用いることにより、電流注入で発光する素子の発光効率が飛躍的に向上する。このへ

テロ接合は発光素子の発光効率を上げるために必須である。

(2) K. Osamura et al. : J. Appl. Phys., 46 (1975) 3432.

(3) Y. Koido et al. : J. Appl. Phys., 61 (1987) 4540.

はじめに、本発明における複数の元素の固溶体からなる結晶構造を有する単結晶基板と、この基板上に格子整合して成長した薄膜との原子の対応を、夫々の場合について以下に説明する。

(I) の場合

(a) 六方最密充填構造を有する単体元素 Lu , Li , Hg , Sc , Tl , Ta 及びこれらの元素の固溶体、或いは Zr や Hf 等の他の元素と固溶した単結晶基板と、前記基板上に格子整合して成長した p 形或いは n 形の伝導型を有し、電気的に半絶縁性である $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ 層 ($x+y+z=1$ 、かつ、 $0 \leq x, y, z \leq 1$) (以下、 InGaAlN と記す) を一層、或は組成 x, y, z が同一或は異なる層の複数層と、パッシベーション膜或はその他

の混晶と固溶した単結晶基板と、前記基板上に格子整合した InGaAlN 層とを有することを特徴とする半導体発光素子。

上記 (I) の場合における (001) 面から見た基板と基板上に成長した InGaAlN の原子の配置を第1図に示す。図中●は基板の原子を示し、○は InGaAlN の原子を示す。また、基板及び InGaAlN の a 軸方向の格子定数をそれぞれ a, a_0 、 c 軸方向の格子定数をそれぞれ c, c_0 とする。これらの原子の記号及び格子定数の記号は以下の説明においても同様とする。図に示すように上記 (I) の (a)~(d) の場合の基板と InGaAlN との組合せの場合、それぞれの原子は一對一に対応する。また、格子定数の関係は、

$$a = a_0$$

である。

(II) の場合

(a) 面心立方構造を有し、単体元素 Au , Li , Pb , Pu , Se 及びこれらの元素の固溶体、或は他の元素と固溶した単結晶基板と、前記基板上に格子

の絶縁層と、電極層とを有することを特徴とする半導体発光素子。

(b) ウルツ鉱型構造を有し、二元混晶 Al_2CO , AlN , GaN , InN 及びこれらの固溶体、或は単体元素や ZnO 等の他の混晶と固溶した単結晶基板と、前記基板上に格子整合した InGaAlN 層とを有することを特徴とする半導体発光素子。

(c) NiAs 構造を有し、二元混晶 CoS , CrS , FeS , FeSe , NbS , NiS , PtS , RhS , TlS , VP , VS 及びこれらの固溶体、或は単体元素や他の混晶と固溶した単結晶基板と、前記基板上に格子整合した InGaAlN 層とを有することを特徴とする半導体発光素子。

(d) 六方 Cd(OH)_2 構造を有する二元混晶 PtS_2 , $\alpha\text{-TaS}_2$, $\gamma\text{-TaS}_2$, TlS_2 及びこれらの固溶体、或は単体元素や他の混晶と固溶した単結晶基板と、前記基板上に格子整合した InGaAlN 層とを有することを特徴とする半導体発光素子。

(e) 六方晶型ペロブスカイト構造を有する BaTiS_2 , SrTiS_2 及びこれらの固溶体、或は単体元素や他

整合した InGaAlN 層とを有することを特徴とする半導体発光素子。

(f) キュービック・フロライト構造を有し、二元または三元混晶 Be_3B , LiMgN , LiZnN , Li_2O , NbN_2 , ScN_2 及びこれらの固溶体、或は単体元素や他の混晶と固溶した単結晶基板と、前記基板上に格子整合した InGaAlN 層とを有することを特徴とする半導体発光素子。

(g) ペロブスカイト構造を有する BaTiO_3 , BaVO_3 , CsCaF_3 , CsIO_3 , CaPbF_3 , PbCaO_3 , RbIO_3 及びこれらの固溶体、或は単体元素や他の混晶と固溶した単結晶基板と、前記基板上に格子整合した InGaAlN 層とを有することを特徴とする半導体発光素子。

上記 (II) の場合において、(001) 面から見た、基板と基板上に成長した InGaAlN の原子の配置を第2図に示す。格子定数の関係は、

$$a = 2^{1/2}a_0$$

である。

(II) の場合、

(a) 面心立方構造を有し、単体元素Ag, Al, Au, Mo, Pd, Pt及びこれらの元素の合金、或は他の元素と合金化した単結晶基板と、前記基板上に格子整合した InGaAlN層とを有することを特徴とする半導体発光素子。

(b) ペロブスカイト構造を有するAgZnF₃, BaFeO₃, BaMnO₃, BaPbO₃, BaSnO₃, BaTiO₃, BaZrO₃, CaSnO₃, CaTiO₃, CaZrO₃, CeCrO₃, CeFeO₃, CeGaO₃, CeVO₃, EuFeO₃, EuTiO₃, FeBiO₃, GdFeO₃, GdMnO₃, KCdF₃, KCoF₃, KFeF₃, KMgF₃, KNbF₃, KNbO₃, KNiF₃, KTaO₃, KZnF₃, LaCoO₃, LaCrO₃, LaFeO₃, LaGaO₃, LaNbO₃, LaTiO₃, LaVO₃, LiBaF₃, NdCrO₃, NdFeO₃, NdGaO₃, NdVO₃, α -PbTiO₃, PrCrO₃, PrFeO₃, PrGaO₃, PrMnO₃, PrVO₃, PuMnO₃, RbCoF₃, RbMnF₃, SmCrO₃, SmFeO₃, SmVO₃, SrFeO₃, SrBiO₃, SrMoO₃, SrSnO₃, SrTiO₃, SrZrO₃, TaSeO₃, TiCoF₃及びこれらの固溶体、或単体元素や他の混晶と固溶した単結晶基板と、前記基板上に格子整合した InGaAlN層とを有することを特徴とする半導体発光素子。

CaTi, CdCo, CdLa, CdPr, MgCo, MgLa, MgPr, MgSr, SrTi, TiBi, TiSb及びこれらの固溶体、或は単体元素や他の混晶と固溶した単結晶基板と、前記基板上に格子整合した InGaAlN層とを有することを特徴とする半導体発光素子。

上記(IV)の場合、(001)面から見た、基板と基板上に成長した InGaAlNの原子の配置を第4図に示す。格子定数の関係は、

$$a = (3/2)^{1/2}a_0$$

である。

(V)の場合、

(a) 体心立方構造を有し、単体元素Ba, Sr及びこれらの元素の合金、或は他の元素と固溶した単結晶基板と、前記基板上に格子整合した InGaAlN層とを有することを特徴とする半導体発光素子。

(b) NaCl型構造を有し、二元混晶AgF, GaNH, GaN, DyN, BrN, HoN, LuN, NaF, NaN, NbC, NbCo, NbN, NbO, NbP, NbO, PuB, PuC, PaN, PuO, ScN, SmO, TaC, TaO, TbN, TaN, UC, UN, UO, YN, YbN, YbO, ZrB, ZrC, ZrN, ZrO及びこれら

上記(IV)の場合、(001)面から見た、基板と基板上に成長した InGaAlNの原子の配置を第3図に示す。格子定数の関係は、

$$a = (3/2)^{1/2}a_0$$

である。

(IV)の場合、

(a) 体心立方構造を有し、単体元素Tb, Ti及びこれらの元素の固溶体、或は他の元素と固溶した単結晶基板と、前記基板上に格子整合した InGaAlN層とを有することを特徴とする半導体発光素子。

(b) NaCl型構造を有し、二元混晶CoO, CrN, FeO, LiO, LiP, Li³P, Li²P, LiN, MgO, NbO, PdH⁺, TiC, TiN, TiO₂, VC, VC_{0.95}, VN, VO⁺及びこれらの固溶体、或は単体元素や他の混晶と固溶した単結晶基板と、前記基板上に格子整合した InGaAlN層とを有することを特徴とする半導体発光素子。

(c) CaCl型構造を有し、二元混晶CsBr, CsCN, CsNH₂, CsSH, TlTe, TlBr, TlCl, TlCN, TiN,

の固溶体、或は単体元素やCaO, CdO, MnO等の他の混晶と固溶した単結晶基板と、前記基板上に格子整合した InGaAlN層とを有することを特徴とする半導体発光素子。

(c) CaCl型構造を有し、二元混晶CaI, CsSeH及びこれらの固溶体、或は単体元素や他の混晶と固溶した単結晶基板と、前記基板上に格子整合した InGaAlN層とを有することを特徴とする半導体発光素子。

(d) 閃亜鉛型構造を有し、二元混晶BaS, BP, BeS及びこれらの固溶体、或は単体元素や他の混晶と固溶した単結晶基板と、前記基板上に格子整合した InGaAlN層とを有することを特徴とする半導体発光素子。

上記(V)の場合、(001)面から見た、基板と基板上に成長した InGaAlNの原子の配置を第5図に示す。格子定数の関係は、

$$a = 2^{1/2}a_0$$

である。

(VI)の場合、

キュービック・スピネル構造を有する Al_2CdO_4 、
 Al_2CoO_4 、 Al_2CuO_4 、 $AlFeNiO_4$ 、 Al_2FeO_4 、 Al_2HgO_4 、
 Al_2MnO_4 、 Al_2NiO_4 、 Al_2SnO_4 、 Al_2ZnO_4 、 Co_2CoO_4 、
 Co_2GaO_4 、 Co_2HgO_4 、 Co_2SbO_4 、 Co_2SnO_4 、 Co_2TiO_4 、
 Co_2ZnO_4 、 Co_2O_4 、 $(Co, Ni)_2O_4$ 、 Cr_2CdO_4 、 Cr_2FeO_4 、
 $Cr_2(Fe, Mg)O_4$ 、 Cr_2MnO_4 、 Cr_2NiO_4 、 Cr_2ZnO_4 、
 $FeCrMnO_4$ 、 $FeMn(Zn_{0.5}Co_{0.5})O_4$ 、 Fe_2CoO_4 、 Fe_2CuO_4 、
 Fe_2GaO_4 、 Fe_2HgO_4 、 Fe_2MnO_4 、 $Fe_2(Mg, Mn, Fe)O_4$ 、
 Fe_2MnO_4 、 Fe_2MoO_4 、 Fe_2NiO_4 、 Fe_2TiO_4 、 Fe_2ZnO_4 、
 Fe_2O_4 、 Ga_2CdO_4 、 Ga_2CoO_4 、 Ga_2CuO_4 、 Ga_2HgO_4 、
 Ga_2NiO_4 、 Ga_2ZnO_4 、 In_2HgO_4 、 $LiAlTiO_4$ 、 $LiCoSbO_4$ 、
 $LiCoVO_4$ 、 $LiCrCoO_4$ 、 $LiCrMnO_4$ 、 $LiCrTiO_4$ 、 $LiFeTiO_4$ 、
 $LiGaTiO_4$ 、 $LiGeRhO_4$ 、 $LiInTiO_4$ 、 $LiNiVO_4$ 、 Li_2NiP_4 、
 $LiRhMnO_4$ 、 $LiTiRhO_4$ 、 $LiVTiO_4$ 、 $LiZnSbO_4$ 、 Mg_2CoO_4 、
 Mg_2SnO_4 、 Mg_2TiO_4 、 Mg_2VO_4 、 Mn_2CuO_4 、 Mn_2LiO_4 、
 Mn_2NiO_4 、 Mn_2TiO_4 、 Ni_2CoO_4 、 Ni_2SiO_4 、 Rh_2CoO_4 、
 Rh_2CuO_4 、 Rh_2HgO_4 、 Rh_2MnO_4 、 Rh_2ZnO_4 、 Ti_2HgO_4 、
 Ti_2MnO_4 、 V_2FeO_4 、 V_2LiO_4 、 V_2HgO_4 、 V_2MnO_4 、
 V_2ZnO_4 、 $ZnMn(Hg_{0.5}Ti_{0.5})O_4$ 、 Zn_2SbO_4 、 Zn_2TiO_4 、
 $LiAl_2O_4$ 、 $CoFe_2O_4$ 、 $LiGa_2O_4$ 、及びこれらの固溶

発光層の電極9とn形層7のオーミック電極10から成る。電極9に正の電圧を、電極10に負の電圧を加えると発光層8は570nmの波長で発光した。その外部量子効率0.45%と第12図に示した素子と比較して極めて高かった。発光効率がこのように高くなった原因は、基板とその上に成長した結晶の格子定数の整合により成長した結晶の結晶性が高くなったためと考えられる。また、本素子に用いたInGaMn層に、基板と格子整合する条件でアルミニウムを添加すると約413nmの紫外領域まで発光させることができる。

(実施例2)

第8図は本発明の第2の実施例を説明する図であり、発光ダイオードの断面を示す。本素子の基本的構造はダブルヘテロ構造であり、 Al_2HgO_4 、基板11、膜厚5μmのSnドーパロ形InGaAlNクラッド層12、膜厚0.5μmのノンドープInGaMn活性層13、膜厚2μmのZnドーパロ形InGaAlNクラッド層14、n形クラッド層のオーミック電極15、p形クラッド層14のオーミック電極16から成る。

体、或は単体元素や他の混晶と固溶した単結晶基板と、前記基板上に格子整合したInGaAlN層とを有することを特徴とする半導体発光素子。上記(VI)の場合、(001)面から見た、基板と基板上に成長したInGaAlNの原子の配置を第6図に示す。格子定数の関係は、

$$a = 6^{1/2}a_0$$

である。

このように複数の元素の固溶体からなる結晶構造を有する単結晶基板上に、格子整合して成長した薄膜よりなる半導体発光素子の実施例について説明する。なお、実施例は一つの例示であって、本発明の精神を逸脱しない範囲で、種々の変更あるいは改良を行いうことは言うまでもない。

(実施例1)

第7図は本発明の第1の実施例を説明する図であり、発光素子の断面を示す。本発光素子は MgO 基板6の上に成長した膜厚5μmの基板に格子整合するn形InGaMn層7、膜厚0.5μmのZnドーパロして高抵抗にした基板に格子整合するInGaMn発光層8、

ここに示した全てのInGaMn及びInGaAlN層は、基板に格子整合してエピタキシャル成長した半導体結晶層である。また、クラッド層と活性層とのバンドギャップエネルギー差が0.3eVとなるように、InGaAlNクラッド層の組成を第13図から選んだ。そして、電極15、16にそれぞれ負と正の電圧を加えることにより、電極15、16からそれぞれ電子と正孔を発光層に注入した。その結果、波長450nmの青色発光を観測できた。最大光出力は13mWであり、外部微分量子効率は3%であった。

(実施例3)

第9図は本発明の第3の実施例を説明する図であり、素子の断面を示す。本素子はレーザである。基本的構造はダブルヘテロ構造を有する埋め込みレーザであり、 Al_2HgO_4 、基板17、膜厚5μmのSnドーパロ形InGaAlNクラッド層18、膜厚0.1μmのノンドープInGaMn活性層19、膜厚2μmのZnドーパロ形InGaAlNクラッド層20、Znドーパロ形InGaAlN埋め込み層21、Snドーパロ形InGaAlN埋め込み層22、p形クラッド層のオーミック電極23、n形ク

ラッド層のオーミック電極24から成る。

ここに示した全てのInGaIn及びInGaAlIn層は、基板に格子整合してエピタキシャル成長した半導体結晶層である。また、クラッド層及び埋め込み層と活性層とのバンドギャップエネルギー差が0.3 eVとなるように、InGaAlInクラッド層の組成を第13図から選んだ。共振長は300nmで、活性層幅は0.8nmである。一般に短波長発振素子で問題となるCOD (Catastrophic Optical Damage) レベルを上げるために、電極23は両端面から10nm内側まで形成した。また、熱伝導を良くするために基板の厚みを60nmと薄くし、ダイヤモンド・ヘートシンク上にマウントした。電極23、24にそれぞれ正と負の電圧を加える。そのようにすると一般にInP系やGaAs系を用いた埋め込みレーザと同様に、埋め込み層21と22のpn接合には逆バイアスがかかり、埋め込み層には電流は流れず、活性層にだけ電流が流れる。また、埋め込み層やクラッド層より活性層の屈折率の方が高いため、活性層で発生した光は活性層に閉じ込められる。従って、

であっても基板とその上に成長した結晶の格子定数を一致させるという本発明の基本原理は、極めて有効であることは言うまでもないことである。(発明の効果)

以上説明したように、本発明によれば基板と格子整合した結晶を基板上にエピタキシャル成長することにより、欠陥の極めて少ない良質の結晶が得られる。その結果、伝導型の制御も可能となり、実施例2と3に示したように電流注入による発光が可能となる利点がある。電流注入による発光はMIS型構造による発光より桁違いに強いと一般的に言われている。本発明の実施例においても、従来からあるMIS型素子と比べてはるかに強い発光が得られている。青色発光などの可視の短波長領域では、視感度が低い。従って、表示装置等にこの波長域の素子を用いる場合、発光ダイオードより、より発光強度の高いレーザが望ましい。本発明によれば、実施例にも示したように、レーザを作ることでもできるという効果がある。

4. 図面の簡単な説明

電流を活性層に挟持でき、光を活性層に閉じ込めることができる。その結果、低閾値電流で外部微分量子効率の高い動作が可能になる。

次に、室温でのCW特性を示す。注入電流を横軸に、光出力を縦軸にとり光出力と注入電流の関係を第10図に、波長を横軸にとり、任意単位の強度を縦軸にとって発振スペクトルを第11図に示す。発振周注入電流は48mAで、発振波長は452nmで、端面当りの外部微分量子効率は27%であった。また、端面当りの最大光出力は13mWであり、横モードは単一であった。

ここでは、活性層としてInGaAlInを選んだが、基板に格子整合する組成のInGaAlInを選べば、InGaInを活性層とした場合と異なった発振波長のレーザを同様に製作できる。また、p形電極のオーミック抵抗を下げるために、p形クラッド層と電極との間に低抵抗になり易いバンドギャップの狭いInGaAlIn層のp形層をキャップ層として一層入れても良い。

以上述べてきた素子構造の他に、他の素子構造

第1図乃至第6図は本発明にかかる基板とその上に成長するIII族元素(Al, Ga, In)窒化物の二元、三元及び四元結晶の(001)面上での原子の対応を示す。

第7図及び第8図はそれぞれ本発明の実施例1及び実施例2の構造の概略を示す。

第9図は本発明の実施例3におけるレーザ共振器方向に垂直な断面構造の概略を示す。

第10図は本発明の実施例3における室温値・CW動作時の片端面からの光出力と注入電流との関係を示す。

第11図は本発明の実施例3における室温値・CW動作時の発振スペクトルを示す。

第12図は従来技術の発光素子の構造の概略、第13図はIII族元素(Al, Ga, In)窒化物の(001)面上の格子定数とバンドギャップエネルギーとの関係を示す。

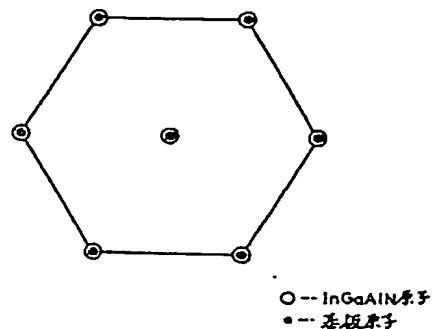
1・・・サファイア基板

2・・・n形GaIn層

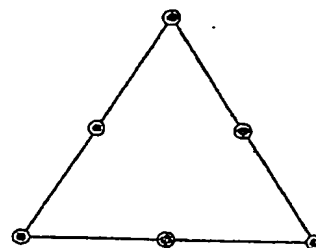
3・・・Znドーパ高抵抗GaIn層

- 4. 5 . . . 金電極
- 6 MgO 基板
- 7 n 形 InGaIn 層
- 8 Znドーブ高低抗 InGaIn 発光層
- 9 n 形オーミック電極
- 10 金電極
- 11 Al_xMgO 基板
- 12 Snドーブ InGaAlN クラッド層
- 13 ノンドーブ InGaIn 発光層
- 14 Znドーブ InGaAlN クラッド層
- 15 p 形オーミック電極
- 16 n 形オーミック電極
- 17 Al_xMgO 基板
- 18 Snドーブ InGaAlN クラッド層
- 19 ノンドーブ InGaIn 発光層
- 20 Znドーブ InGaAlN クラッド層
- 21 Znドーブ InGaAlN クラッド層
- 22 Snドーブ InGaAlN クラッド層
- 23 p 形オーミック電極
- 24 n 形オーミック電極

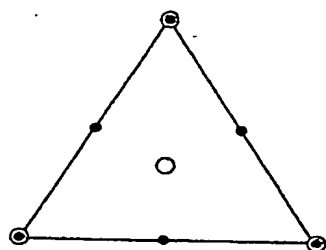
第 1 図



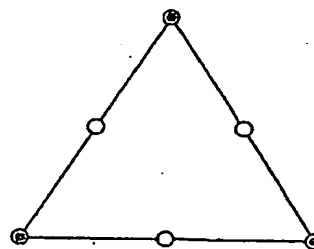
第 2 図



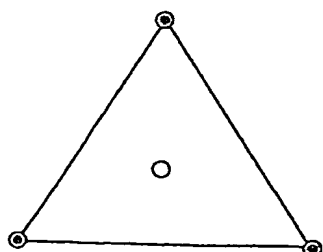
第 3 図



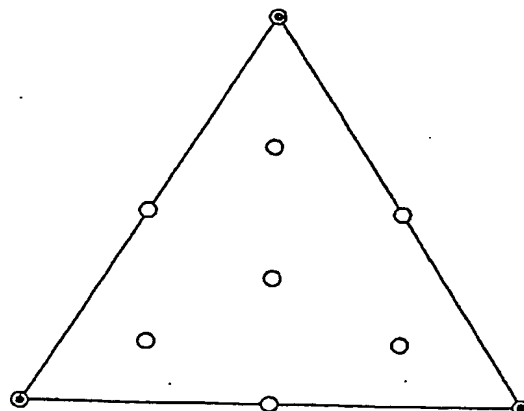
第 5 図



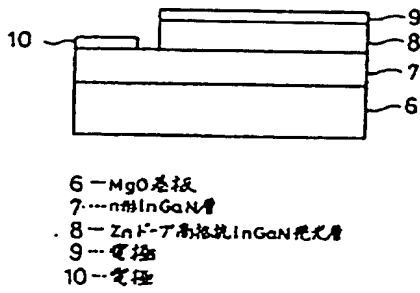
第 4 図



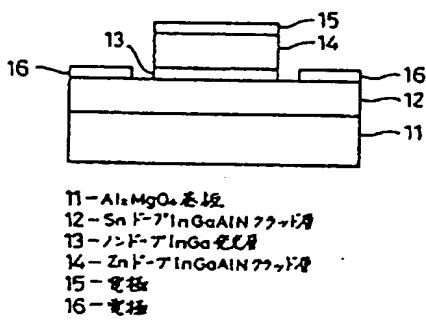
第 6 図



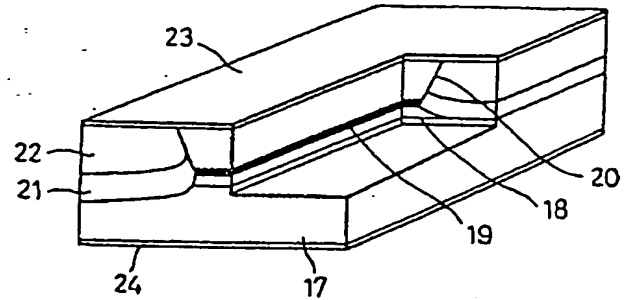
第7図



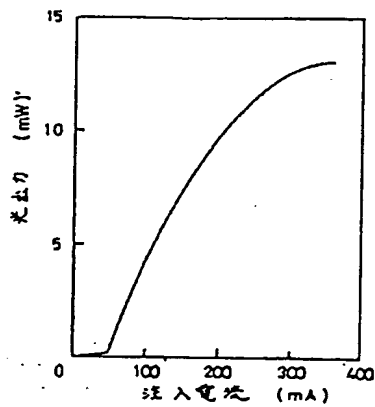
第8図



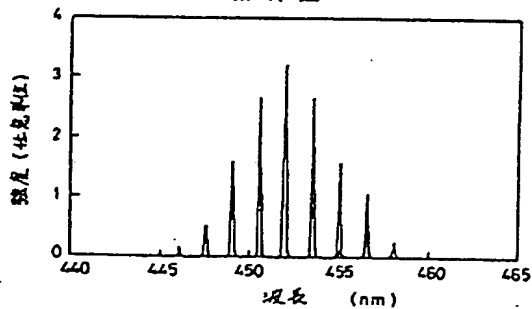
第9図



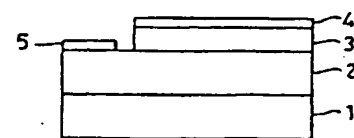
第10図



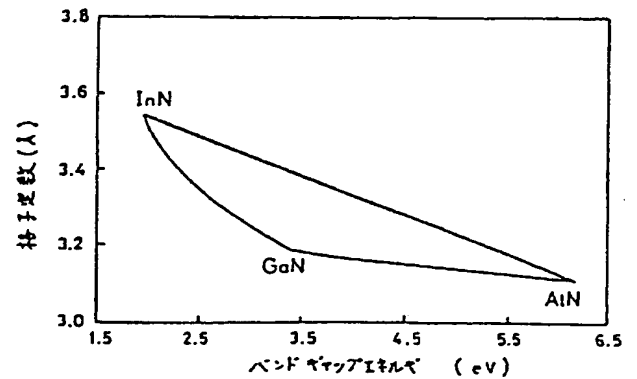
第11図



第12図



第13図



手続補正書(自発)

平成1年6月1日

特許庁長官 吉田 文毅 殿

1. 事件の表示

平成1年 特 許 願 第49660号

2. 発明の名称

半導体発光素子

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 (422) 日本電信電話株式会社

4. 代 理 人 平160

住 所 東京都新宿区西新宿7丁目5番10号
第2 ミソタビルディング7階
電話(03)365-1982番

氏 名 井理士(6108) 高 山 敏 夫

5. 補正の対象

明細書中「特許請求の範囲」及び「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

(6) 同第19頁第9行目の「Catastrophic」を「Catastrophic」と訂正する。

(7) 同第19頁第12, 13行目の「ヘートシンク」を「ヒートシンク」と訂正する。

(1) 特許請求の範囲を別紙のように訂正する。

(2) 明細書第4頁末行～第5頁第9行目の「上記の目的を達成するため・・・るものである。」を次のように訂正する。

「上記の目的を達成するため、本発明は単結晶基板と、前記単結晶基板上に成長し、かつ前記単結晶基板と異なる組成からなる薄膜とを備える半導体発光素子において、前記単結晶基板は単体元素又は複数の元素の固溶体からなる結晶構造を有し、また前記薄膜は前記単結晶基板上に格子整合して成長した $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ ($x+y+z=1$ 、かつ、 $0 \leq x, y, z \leq 1$) 薄膜の少なくとも一層が含まれてなることを特徴とする半導体発光素子を発明の要旨とするものである。」

(3) 同第8頁第3行目の「二元混晶」を「混晶」と訂正する。

(4) 同第9頁第19行目の「Pu, Se」を「Pu, Sc」と訂正する。

(5) 同第14頁第5行目の「二元混晶」を「混晶」と訂正する。

特許請求の範囲

単結晶基板と、前記単結晶基板上に成長し、かつ前記単結晶基板と異なる組成からなる薄膜とを備える半導体発光素子において、前記単結晶基板は単体元素又は複数の元素の固溶体からなる結晶構造を有し、また前記薄膜は前記単結晶基板上に格子整合して成長した $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ ($x+y+z=1$ 、かつ、 $0 \leq x, y, z \leq 1$) 薄膜の少なくとも一層が含まれてなることを特徴とする半導体発光素子。